



NEDERLAND



Ter inzage gelegde

Octrooiaanvraag Nr. 7 4 0 1 4 0 5

Int. Cl. C 07 c 179/06, C 08 f 4/32,  
C 08 f 299/04.Indieningsdatum: 1 februari 1974,  
8 uur 59 min.

Datum van terinzagelegging: 25 april 1974.

De hierna volgende tekst is een afdruk van de beschrijving met conclusie(s), zoals deze op bovengenoemde datum werd ingediend.

Aanvrager: Akzo N.V. te Arnhem.

Gemachtigde: Ir. C.C.T. van den Berg (R. Sieders c.s.  
Postbus 314, Arnhem)

Ingeroepen recht van voorrang:

Korte aanduiding: Werkwijze voor de bereiding van een, een ketonperoxyde, een inert oplosmiddel en een stabilisator bevattende samenstelling.

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze ter bereiding van een, een ketonperoxyde, een inert oplosmiddel en een stabilisator bevattende samenstelling, alsmede op de aldus bereide samenstelling.

5. Het is bekend, dat onverzadigde polyesterharsen kunnen worden uitgehard onder toepassing van ketonperoxyden.

Volgens het Amerikaanse octrooi 3 367 994 worden onder onverzadigde polyesterharsen verstaan mengsels van onverzadigde polyesters met een of meer copolymeriseerbare, 10. een of meer vinyl- of vinylideengroepen bevattende monomeren, zoals styreen, vinyltolueen, methylmethacrylaat, diallylftalaat en divinylbenzeen.

Uit veiligheidsoverwegingen worden de meeste ketonperoxyden niet als zodanig, doch opgelost in inerte oplos-

7401405

middelen in het verkeer gebracht.

- Deze oplossingen worden in hoeveelheden van 25 à 50 kg gedurende lange perioden opgeslagen of getransporteerd in afgesloten, uit kunststof vervaardigde verpakkingen, eventueel voorzien van een buitenverpakking van een ander materiaal. De materialen, waaruit de binnen- en buitenverpakking zijn vervaardigd zijn slecht warmtegeleidend, hetgeen betekent, dat de peroxyden onder nagenoeg adiabatische omstandigheden worden gehanteerd. Men dient er derhalve zorg voor te dragen, dat de oplossingen voldoende gestabiliseerd zijn, opdat geen explosies optreden tengevolge van zelfopwarming van het ontledende peroxyde.

- De onderhavige uitvinding heeft nu tot doel een werkwijze ter bereiding van een, een ketonperoxyde, een inert oplosmiddel en een stabilisator bevattende samenstelling te verschaffen en is daardoor gekenmerkt, dat men een dergelijke samenstelling als stabilisator doet bevatten ten minste een amine oxyde van de algemene formule:



- waarin  $R^1$ ,  $R^2$  en  $R^3$  al dan niet door hydroxylgroepen gesubstitueerde alkyl- of cycloalkylgroepen voorstellen en waarin  $R^1$  en/of  $R^2$  bovendien waterstof kunnen zijn, in een hoeveelheid voldoende om de samenstelling te stabiliseren tegen ontleding bij opslag onder nagenoeg adiabatische omstandigheden bij temperaturen tot ongeveer  $55^\circ\text{C}$ .

- Voorbeelden van volgens de uitvinding toe te voegen stabilisatoren zijn cetyldimethylamine-oxyde, myristyldimethylamine-oxyde, stearyldimethylamine-oxyde, lauryldimethylamine-oxyde, cyclohexylamine-oxyde, bij voorkeur echter triethanolamine-oxyde en tributylamine-oxyde.

- Ter bereiking van het door de uitvinding beoogde effect dienen de stabilisatoren te worden toegevoegd in hoeveelheden van ten minste 0,1 gew.% berekend op de te stabiliseren samenstelling, bij voorkeur echter in hoeveelheden van 0,2 tot 0,5 gew.%.

2401405

- Voorbeelden van volgens de uitvinding te stabiliseren peroxydische oplossingen zijn oplossingen van dialkylketonperoxyden zoals methylethylketonperoxyde, methylisobutylketonperoxyde, methylisoamylketonperoxyde, diisobutylketonperoxyde, dicycloalkylketonperoxyden, zoals cyclohexanonperoxyden, alkyl-gesubstitueerde cyclohexanonperoxyden, zoals methylcyclohexanonperoxyde, 3.3.5-trimethylcyclohexanonperoxyden in dimethylftalaat, dibutylftalaat, diisobutylftalaat, linevolftalaat, ethylacetaat, butylacetaat, diacetonalcohol of mengsel daarvan, als inerte oplosmiddelen.

De uitvinding zal hierna aan de hand van uitvoeringsvoorbeelden nader worden toegelicht.

#### Voorbeeld I

- Een oplossing van 400 ml. 1-hydroperoxy-1'-hydroxy bis (methylcyclohexyl)peroxyde in dibutylftalaat werd gebracht in een dewarvat, dat zodanig is gekozen, dat de uitstralingsverliezen via de wand en de afsluitstop overeenkomen met de uitstralingsverliezen zoals deze voorkomen bij de normaal gebruikelijke handelsverpakkingen. Vervolgens werd aan de oplossing, welke een gehalte aan actieve zuurstof van 6,5% bevatte, een stabilisator volgens de uitvinding toegevoegd. Daarna werd het vat afgesloten en geplaatst in een oven, welke geleidelijk van 20°C op 50°C werd gebracht. Na drie dagen werd de warmteontwikkeling in de peroxydische oplossing met thermokoppels gemeten. Deze thermokoppels waren geplaatst in een dun wandige smalle met paraffineolie gevulde buis, welke tot in de monsters reikten.

30.	tijd na plaatsing monster in oven	blanco	temperatuur °C			
			amine oxyde			
			tributyl	triethanol-		
			0,5%	0,5%	0,2%	0,1%
	4	ontle- ding <sup>+</sup>	50,6	50,0	50,0	58,0
	5		51,6	51,8	53,0	82,4
	6		52,8	53,8	55,6	onder
35.	7		54,6	56,5	60,2	ontleding

7401405



5.	8	56,8	82,4	82,4
	9	69,8	ont-	ont-
	> 9	89,0	leding	leding
		onder		
		ontleding		

+ volledige ontleding met een temperatuurstijging tot 150°C.

10. Opgemerkt zij, dat de stabilisatoren geen effect blijken te hebben, wanneer zij worden gebezigd in ketonperoxydische oplossingen, welke onder isothermische omstandigheden worden bewaard, hetgeen moge blijken uit het navolgende voorbeeld.

Voorbeeld II

15. Een oplossing van 10 gram methylethylketonperoxyde in dibutylftalaat, welke oplossing 10,5% actieve zuurstof bevatte, en waaraan triethanolamine oxyde was toegevoegd, werd in een afgesloten reageerbuis 4 dagen in een thermostaatbad met een temperatuur van 50°C bewaard. Na deze periode werd het gehalte aan actieve zuurstof bepaald.

20. Ter vergelijking werd een overeenkomstige proef verricht met een oplossing, welke géén triethanolamine oxyde bevatte.

25. De gebezigde hoeveelheden triethanolamine oxyde en de gemeten gehalten aan actieve zuurstof zijn hieronder tabellatich weergegeven.

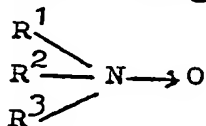
tijd in uren	gehalte aan actieve zuurstof in % triethanolamine oxyde		
	0%	0,1%	0,5%
30. 0	10,5	10,5	10,5
96	10,2	10,4	-
100	10,0	-	10,3

7401405

THIS PAGE BLANK (USPTO)

CONCLUSIES

- 1) Werkwijze ter bereiding van een, een ketonperoxyde, een inert oplosmiddel en een stabilisator bevattende samenstelling, met het kenmerk, dat men de samenstelling als stabilisator doet bevatten ten minste een amine oxyde van de algemene formule:



10. waarin  $R^1$ ,  $R^2$  en  $R^3$  al dan niet door hydroxylgroepen gesubstitueerde alkyl- of cycloalkylgroepen voorstellen en waarin  $R^1$  en/of  $R^2$  bovendien waterstof kunnen zijn, in een hoeveelheid voldoende om de samenstelling te stabiliseren tegen ontleding bij opslag onder nagenoeg adiabatistische omstandigheden bij temperaturen beneden  $55^\circ\text{C}$ .
15. 2) Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat men de samenstelling ten minste 0,1 gew.% amine oxyde, berekend op de te stabiliseren samenstelling, doet bevatten.
20. 3) Werkwijze volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat men de samenstelling 0,2 - 0,5 gew.% amine oxyde doet bevatten.
25. 4) Werkwijze volgens conclusie 1, 2 of 3, met het kenmerk, dat men de samenstelling triethanolamine-oxyde of tributylamine-oxyde doet bevatten.
- 5) Samenstellingen verkregen onder toepassing van de werkwijze volgens een der voorafgaande conclusies 1 - 4.
30. 6) Werkwijze voor het peroxydisch uitharden van onverzadigde polyesterharsen, met het kenmerk, dat men de samenstelling volgens conclusie 5 uithardt.
- 7) Voorwerpen geheel of in hoofdzaak bestaande uit volgens de werkwijze volgens conclusie 6 uitgeharde onverzadigde polyesterharsen.

Z401405

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**